

10/54 0659

Rec'd 10/PTO 23 JUN 2005

特 許 協 力 条 約

PCT

特許性に関する国際予備報告 (特許協力条約第二章)

(法第12条、法施行規則第56条)
(PCT36条及びPCT規則70)

REC'D 10 FEB 2005

WIPO

PCT

出願人又は代理人 の書類記号 H1994-01	今後の手続きについては、様式PCT/IPEA/416を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP03/16678	国際出願日 (日.月.年) 25.12.2003	優先日 (日.月.年) 27.12.2002
国際特許分類 (IPC) Int. C17 C08L79/08, C09D179/08		
出願人 (氏名又は名称) 株式会社アイ・エス・テイ		

1. この報告書は、PCT35条に基づきこの国際予備審査機関で作成された国際予備審査報告である。
法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 5 ページからなる。
3. この報告には次の附属物件も添付されている。
- a ☒ 附属書類は全部で 10 ページである。
- ☒ 補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関が認めた訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面の用紙 (PCT規則70.16及び実施細則第607号参照)
- ☒ 第I欄4. 及び補充欄に示したように、出願時における国際出願の開示の範囲を超えた補正を含むものとこの国際予備審査機関が認定した差替え用紙
- b ☐ 電子媒体は全部で _____ (電子媒体の種類、数を示す)。
配列表に関する補充欄に示すように、コンピュータ読み取り可能な形式による配列表又は配列表に関連するテーブルを含む。(実施細則第802号参照)

4. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

- ☒ 第I欄 国際予備審査報告の基礎
- ☐ 第II欄 優先権
- ☐ 第III欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- ☐ 第IV欄 発明の単一性の欠如
- ☒ 第V欄 PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- ☐ 第VI欄 ある種の引用文献
- ☐ 第VII欄 国際出願の不備
- ☒ 第VIII欄 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 31.05.2004	国際予備審査報告を作成した日 19.01.2005	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区役が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員)	4 J 8830
	富士 良宏 電話番号 03-3581-1101 内線 6829	

様式PCT/IPEA/409 (表紙) (2004年1月)

第I欄 報告の基礎

1. この国際予備審査報告は、下記に示す場合を除くほか、国際出願の言語を基礎とした。

- ☐ この報告は、_____語による翻訳文を基礎とした。
それは、次の目的で提出された翻訳文の言語である。
- ☐ PCT規則12.3及び23.1(b)にいう国際調査
- ☐ PCT規則12.4にいう国際公開
- ☐ PCT規則55.2又は55.3にいう国際予備審査

2. この報告は下記の出願書類を基礎とした。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に応答するために提出された差替え用紙は、この報告において「出願時」とし、この報告に添付していない。)

☐ 出願時の国際出願書類

☒ 明細書

第 1-19, 23

第 20-22/1

第 _____

ページ、

ページ*

ページ*

出願時に提出されたもの

10. 09. 2004

付けで国際予備審査機関が受理したもの

付けで国際予備審査機関が受理したもの

☒ 請求の範囲

第 2-7, 9-16

第 _____

第 1, 8

第 _____

項、

項*

項*

項*

出願時に提出されたもの

PCT19条の規定に基づき補正されたもの

10. 09. 2004

付けで国際予備審査機関が受理したもの

付けで国際予備審査機関が受理したもの

☒ 図面

第 1-3

第 _____

第 _____

ページ/図、

ページ/図*

ページ/図*

出願時に提出されたもの

付けで国際予備審査機関が受理したもの

付けで国際予備審査機関が受理したもの

☐ 配列表又は関連するテーブル

配列表に関する補充欄を参照すること。

3. ☐ 補正により、下記の書類が削除された。

☐ 明細書

☐ 請求の範囲

☐ 図面

☐ 配列表(具体的に記載すること)

☐ 配列表に関連するテーブル(具体的に記載すること)

第 _____

第 _____

第 _____

ページ

項

ページ/図

4. ☒ この報告は、補充欄に示したように、この報告に添付されかつ以下に示した補正が出願時における開示の範囲を超えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c))

☒ 明細書

☒ 請求の範囲

☐ 図面

☐ 配列表(具体的に記載すること)

☐ 配列表に関連するテーブル(具体的に記載すること)

第 3, 3/1

第 2, 17

第 _____

ページ

項

ページ/図

* 4. に該当する場合、その用紙に“superseded”と記入されることがある。

第V欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)

請求の範囲 1-16

請求の範囲

有
無

進歩性 (IS)

請求の範囲 1-16

請求の範囲

有
無

産業上の利用可能性 (IA)

請求の範囲 1-16

請求の範囲

有
無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

文献1: JP 6-207014 A (鐘淵化学工業株式会社) 1994.07.26, 【特許請求の範囲】, 【0001】, 【0010】, 【0015】, 【0017】

文献2: JP 2000-305280 A (東レ株式会社) 2000.11.02, 【特許請求の範囲】, 【0006】, 【0007】

請求の範囲1-16に係る発明は、国際調査報告で引用されたいずれの文献にも記載されておらず、当業者にとって自明なものでもない。

上記文献1、ポリイミド前駆体と、極性重合溶媒とを含むポリイミド前駆体液組成物及びそれをイミド転化させたポリイミド皮膜が記載されており、また、上記極性重合溶媒として、通常の極性溶媒とγ-ブチロラクトン（本願のカルボニル基を含む5員環構造の特定の環状構造化合物に該当）との混合物を使用することが開示されている。

また、上記文献2には、ポリイミド前駆体と、極性重合溶媒と、炭酸エチレン又は炭酸プロピレンなどのエステル化合物（本願のカルボニル基を含む5員環構造の特定の環状構造化合物に該当）とを含有してなるポリイミド前駆体液組成物及びそれをイミド転化させたポリイミド皮膜が記載されている。

しかしながら、上記文献1及び2には、ポリイミド前駆体のテトラカルボン酸成分として、本願化学式(B)で表される化合物を使用する点については、記載も示唆もされていない。そして、請求の範囲1-16に係る発明は、この点により、透明性向上などの作用効果を奏しているものと言える。

第Ⅷ欄 国際出願に対する意見

請求の範囲、明細書及び図面の明瞭性又は請求の範囲の明細書による十分な裏付けについての意見を次に示す。

請求項1には、テトラカルボン酸二無水物、ジアミン、極性重合溶媒及びカルボニル基を含む5員環構造の特定の環状構造化合物を含有してなるポリイミド前駆体液組成物に係る発明が記載されているが、前記テトラカルボン酸二無水物とジアミンとは、単量体として配合されているのか、これらを反応させてなるポリアミド酸などのポリイミド前駆体として配合されているのか、明確でない。文言上解釈すると、両者の単量体ということになるが、明細書ではポリイミド前駆体としたもののみが開示されており、単量体含有の組成物については、十分な裏付けがなされていない。

補充欄

いずれかの欄の大きさが足りない場合

第 I.4 欄の続き

10. 09. 2004付けで国際予備審査機関が受理した手続補正書では、請求の範囲 2 及び明細書第 3 頁第 2 3 行の記載に対して、化学式 (A) で示される化合物と化学式

(B) で示される化合物とから構成されるテトラカルボン酸二無水物又はその誘導体の混合割合が、「モル比で化学式 (B) : 化学式 (A) = 1 : 9 ~ 5 : 5 の範囲である」と規定する記載を加える補正を行っている。また、同日付け手続補正書により、請求の範囲 1 7 として、請求の範囲 8 に記載のポリイミド被膜において、化学式

(A) で示される化合物と化学式 (B) で示される化合物とから構成されるテトラカルボン酸二無水物又はその誘導体の混合割合が、「モル比で化学式 (B) : 化学式 (A) = 1 : 9 ~ 5 : 5 の範囲である」発明を追加する補正を行っている。しかしながら、これらの補正は、出願時における国際出願の開示の範囲を超えている。

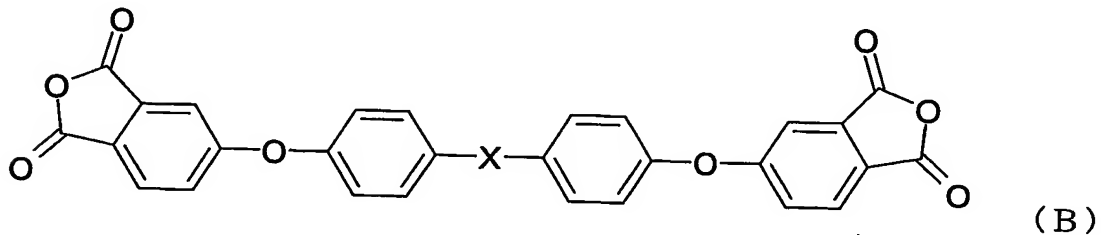
出願時の明細書第 8 頁第 9 ~ 1 3 行目には、化学式 (A) で示される化合物と化学式 (B) で示される化合物との混合割合に関しての言及があるが、これは「化学式

(A) で示される化合物がビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA) の場合、化学式 (B) で示される化合物の 1 種である BPADA の混合割合」を示しているに過ぎない。よって、この記載をもって、直ちに、化学式 (A) で示される化合物

と化学式 (B) で示される化合物との混合割合が、「モル比で化学式 (B) : 化学式 (A) = 1 : 9 ~ 5 : 5 の範囲である」と一般化することはできない。一方、明細書のその他の記載を見ても、化学式 (A) で示される化合物と化学式 (B) で示される化合物との混合割合に関する有意な記述は見あたらない。

さらに環状構造化合物を含み、前記環状構造化合物は200℃以上の沸点を有し、炭素、水素及び酸素原子で構成される環状構造化合物であり、

前記テトラカルボン酸二無水物又はその誘導体は、下記の化学式
 (B) (但し、Xは-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-CH₂-
 5 -、-CF₂-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-又は直接結合
 を表わす)を含むことを特徴とする。



本発明のポリイミド被膜は、前記ポリイミド前駆体液組成物をイミド転化させたことを特徴とする。

10 図面の簡単な説明

図1は本発明の実施例1～7で用いたBPADAの示差走査熱量計(DSC)による熱分析データ。

図2は本発明の実施例1で得られたポリイミドのXPS分析におけるO1sスペクトル図。

15 図3は比較例1で得られたポリイミドのXPS分析におけるO1sスペクトル図。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、少なくとも1種のテトラカルボン酸二無水物又はその誘導体と、少なくとも1種のジアミン又はその誘導体と、極性重合溶媒と、
 20 さらに200℃以上の沸点を有し、炭素、水素及び酸素原子で構成される環状構造化合物を含むポリイミド前駆体液組成物とすることにより、従来技術に比較して、透明性をさらに高くしたポリイミド被膜を提供できる。

- 本発明において用いることができる好ましい原料組成は、以下の化学式 (A) 及び化学式 (B) (式中、X は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 又は直接結合を表わす) の混合物からなり、その混合割合がモル比で化学式 (B) : 化学式 (A) = 1 : 9 ~ 5 : 5 の範囲である芳香族テトラカルボン酸二無水物又はその誘導体と、以下の化学式 (I) 及び化学式 (II) (式中、Y は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-C$
- 5

体液及びポリイミドフィルムを作製し、このポリイミドフィルムの光透過率、強靱性及びガラス転移温度を測定した。その結果を表5、6に記載する。

(実施例16、参考例)

- 5 実施例7において、ジアミンを表5、6に記載のモル比で4，4-D
DS/NBDAに、2官能酸無水物をBPDAのみに変更した以外は、
実施例7と同様にしてポリイミド前駆体液及びポリイミドフィルムを作
製し、このポリイミドフィルムの光透過率、強靱性及びガラス転移温度
を測定した。その結果を表5、6に記載する。

10 (実施例17、参考例)

(a) ポリイミド前駆体（ポリアミド酸）液の合成

- 500mLの3つ口フラスコに、ポリテトラフルオロエチレン製の攪
拌羽を取り付けた攪拌棒と窒素ガス導入管を取り付けて重合容器とし、
反応はすべて、窒素雰囲気下で行なった。ポリイミド前駆体液の固形分
15 が28質量%となるように、ジアミン成分として、NBDA 28.317g
(0.184mol)、重合溶媒としてDMAC216.0gを投入し、よく攪拌した後、ジ
アミンに対してモル比で1.03倍の2官能酸無水物として、BPDA
55.683g(0.189mol)を固体のままで5分間かけて添加した。15分後、
反応溶液はヨーグルト状となった。ほどなく反応温度が急上昇し約6
20 0℃に達し、溶液はヨーグルト状から粘ちような液体となった。さらに
40℃で12時間反応させ前駆体液を得た。次にポリイミド前駆体液の
固形分を100質量部としたとき、環状構造化合物が43質量部となる
よう、 γ -ブチロラクトン36.0gを添加した。実施例7と同様にし
てポリイミドフィルムを作製し、このポリイミドフィルムの光透過率、
25 強靱性及びガラス転移温度を測定した。その結果を表5、6に示す。

表 5

	モノマー		添加剤 (質量部 ^{*2})
	ジ・アミン成分 (モル比 ^{*1})	酸無水物成分 (モル比 ^{*1})	
実施例 7	4,4-DDS (100)	BPDA/BPADA (90/10)	γ-ブチロラクトン (214)
実施例 8	4,4-DDS (100)	BPDA/BPADA (80/20)	γ-ブチロラクトン (214)
実施例 9	4,4-DDS (100)	BPDA/BPADA (70/30)	γ-ブチロラクトン (214)
実施例 10	4,4-DDS (100)	BPDA/BPADA (60/40)	γ-ブチロラクトン (214)
実施例 11	4,4-DDS (100)	BPDA/BPADA (50/50)	γ-ブチロラクトン (214)
実施例 12	4,4-DDS (100)	BPDA/BPADA (70/30)	γ-ブチロラクトン (43)
実施例 13	4,4-DDS (100)	BPDA/BPADA (70/30)	γ-ブチロラクトン (143)
実施例 14	4,4-DDS (100)	BPDA/BPADA (70/30)	γ-ブチロラクトン (214)
実施例 15	3,3-DDS (100)	BPDA/BPADA (75/25)	γ-ブチロラクトン (42)
実施例 16 (参考例)	4,4-DDS/NBDA (70/30)	BPDA (100)	γ-ブチロラクトン (43)
実施例 17 (参考例)	NBDA (100)	BPDA (100)	γ-ブチロラクトン (43)
比較例 9	4,4-DDS (100)	BPDA/BPADA (90/10)	—
比較例 10	4,4-DDS (100)	BPDA/BPADA (80/20)	—
比較例 11	4,4-DDS (100)	BPDA/BPADA (70/30)	—
比較例 12	4,4-DDS (100)	BPDA/BPADA (60/40)	—
比較例 13	4,4-DDS (100)	BPDA/BPADA (50/50)	—
比較例 14	4,4-DDS (100)	BPDA/BPADA (70/30)	テトラヒド・ロフラン (214)
比較例 15	4,4-DDS (100)	BPDA/BPADA (70/30)	ブチルセロソルフ (214)
比較例 16	4,4-DDS (100)	BPDA/BPADA (70/30)	イソホロン (214)
比較例 17	3,3-DDS (100)	BPDA/BPADA (75/25)	—
比較例 18	4,4-DDS/NBDA (70/30)	BPDA (100)	—
比較例 19	NBDA (100)	BPDA (100)	—

(備考) 添加物の欄の () 内の数値は、ポリイミド前駆体 (固形分) を 100 質量部としたときの添加剤の質量部を示す。

表 6

	膜厚(μm)	光透過率(%)	強靱性	ガラス転移温度(℃)
実施例 7	5 2	7 3. 2	○	3 3 8
実施例 8	4 9	7 2. 4	○	3 1 6
実施例 9	5 3	7 6. 3	○	3 0 4
実施例10	5 1	7 4. 7	○	2 8 7
実施例11	4 8	7 3. 5	○	2 7 0
実施例12	4 8	7 2. 8	○	3 0 4
実施例13	5 4	7 5. 2	○	3 0 4
実施例14	5 6	7 1. 9	○	3 0 4
実施例15 (参考例)	4 9	7 6. 7	○	2 5 0
実施例16 (参考例)	5 1	6 8. 7	○	3 1 5
実施例17	5 2	6 6. 4	○	2 3 9
比較例 9	5 2	6 7. 8	○	3 3 8
比較例10	4 9	6 8. 7	○	3 1 6
比較例11	5 3	6 7. 0	○	3 0 4
比較例12	5 1	6 6. 1	○	2 8 7
比較例13	4 8	6 9. 8	○	2 7 0
比較例14	5 7	6 5. 8	○	3 0 4
比較例15	5 3	6 2. 7	○	3 0 4
比較例16	5 7	0. 2	×	—
比較例17	5 0	7 2. 5	○	2 5 0
比較例17	4 8	6 7. 7	○	3 1 5
比較例18	5 2	6 5. 8	○	2 3 9

表 5, 6 において、実施例 1～8 は本発明の範囲内であったので、透明性も強靱性も高かった。これに対して実験番号 9～16 はラクトン化合物を添加しなかったため、透明性は本発明の実施例品よりも低かった。

5 (実施例 18)

高周波 (R F) マグネトロンスパッタ装置のスパッタ電極上にスズが 5 質量%ドーピングされた酸化インジウムを、基板側に実施例 1 のポリイミド前駆体液から作製した厚み 7 5 μm のポリイミドフィルムをターゲットから 1 0 0 mm の位置に取り付けた。次に、油回転ポンプを用いて粗引き減圧し、さらに油拡散ポンプを用いて 2.0×10^{-4} Torr まで真空引きを行なった。次に、アルゴンガスを 9 7 s c c m、酸素ガス

を 3 s c c m 流入させて、 1.0×10^{-2} T o r r に保った。次に、
R F 進行波 2 5 0 W、R F 反射波 0 W で、約 3 0 分間スパッタすること

請求の範囲

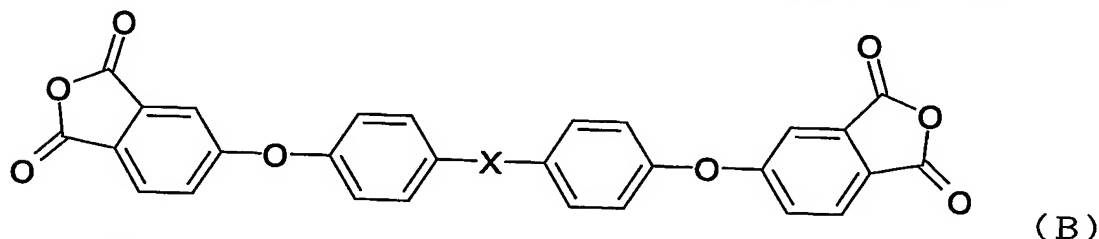
1. (補正後) 少なくとも1種のテトラカルボン酸二無水物又はその誘導体と、

少なくとも1種のジアミン又はその誘導体と、

5 極性重合溶媒とを含むポリイミド前駆体液組成物であって、

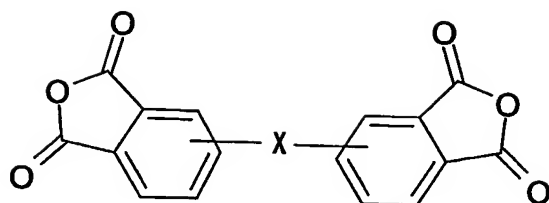
さらに、カルボニル基(C=O結合)を含む5員環構造の環状構造化合物を含み、前記環状構造化合物は200℃以上の沸点を有し、炭素、水素及び酸素原子で構成され、窒素、リン、硫黄のヘテロ原子を含まない環状構造化合物であり、

10 前記テトラカルボン酸二無水物又はその誘導体は、下記の化学式(B)(但し、Xは-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-CH₂-、-CF₂-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-又は直接結合を表わす)を含むことを特徴とするポリイミド前駆体液組成物。



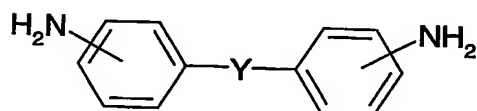
15 2. (補正後) 前記テトラカルボン酸二無水物又はその誘導体が、下記の化学式(A)(式中、Xは-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-CH₂-、-CF₂-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-又は直接結合を表わす)をさらに含み、その混合割合がモル比で化学式(B):化学式(A)=1:9~5:5の範囲である請求項1に記載の

20 ポリイミド前駆体液組成物。

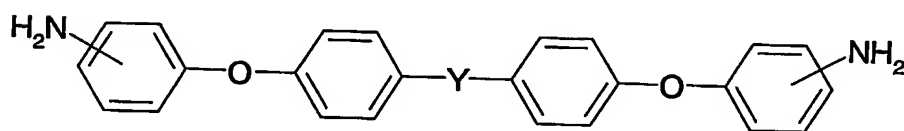


(A)

3. 前記ジアミン又はその誘導体が、下記の化学式 (I) 及び化学式 (II) (式中、Y は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-CO-$ 又は直接結合を表わす) から選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項1に記載のポリイミド前駆体液組成物。



(I)



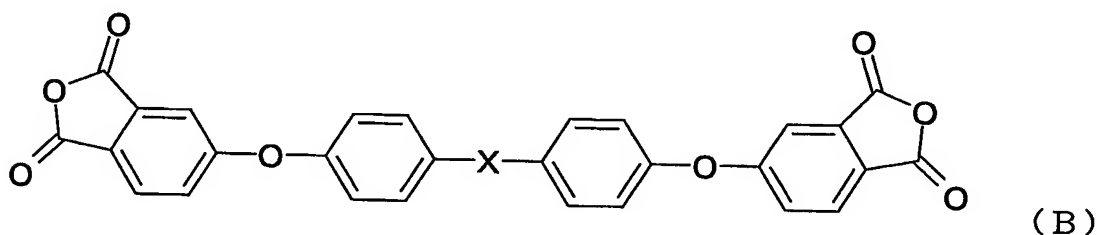
(II)

4. 前記環状構造化合物の誘電率が、30以上である請求項1に記載のポリイミド前駆体液組成物。
5. 前記環状構造化合物の双極子モーメントが、3デバイ以上である請求項1に記載のポリイミド前駆体液組成物。
6. 前記ポリイミド前駆体液の固形分を100質量部としたとき、前記極性重合溶媒が150～900質量部、かつ前記環状構造溶媒が15～750質量部の範囲である請求項1に記載のポリイミド前駆体液組成物
7. 前記ポリイミド前駆体は、前記極性重合溶媒中で重合され、その後前記環状構造化合物が添加されている請求項1に記載のポリイミド前駆体液組成物。
8. (補正後) 少なくとも1種のテトラカルボン酸二無水物又はその誘

導体と、少なくとも1種のジアミン又はその誘導体と、極性重合溶媒とを含むポリイミド前駆体液組成物をイミド転化させたポリイミド被膜であって、

- 5 さらにカルボニル基 ($C=O$ 結合) を含む5員環構造の環状構造化合物を含み、前記環状構造化合物は $200^{\circ}C$ 以上の沸点を有し、炭素、水素及び酸素原子で構成され、窒素、リン、硫黄のヘテロ原子を含まない環状構造化合物であり、

- 前記テトラカルボン酸二無水物又はその誘導体は、下記の化学式 (B) (但し、Xは $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 又は直接結合を表わす) を含むポリイミド被膜。
- 10



9. 前記ポリイミド被膜が、厚さ 50 ± 10 マイクロメートル (μm) のフィルム又は被膜に対して 420 ナノメートル (nm) の光を照射したとき、 50% 以上の透過率を示す請求項8に記載のポリイミド被膜。
- 15 10. 前記ポリイミド被膜のガラス転移温度 (T_g) が、 $200^{\circ}C$ 以上である請求項8に記載のポリイミド被膜。
11. 前記ポリイミド被膜の吸水率が、 2.0% 以下である請求項8に記載のポリイミド被膜。
- 20 12. 前記ポリイミド被膜の少なくとも片面にさらに少なくとも一層の透明導電膜を形成した請求項8に記載のポリイミド被膜。
13. 前記透明導電膜の電気抵抗率が、 $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot cm$ 以下である請求項12に記載のポリイミド被膜。

14. 前記ポリイミド被膜の少なくとも片面にさらに少なくとも一層の透明膜を形成した請求項8に記載のポリイミド被膜。
15. 前記透明膜の少なくとも片面にさらに少なくとも一層の透明導電膜を形成した請求項14に記載のポリイミド被膜。
- 5 16. 前記透明導電膜の電気抵抗率が、 $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である請求項15に記載のポリイミド被膜。
17. (追加) 前記テトラカルボン酸二無水物又はその誘導体が、下記の化学式(A) (式中、Xは $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 又は直接結合を表わす) をさらに含み、その混合割合がモル比で化学式
- 10 (B) : 化学式(A) = 1 : 9 ~ 5 : 5 の範囲である請求項8に記載のポリイミド被膜。

